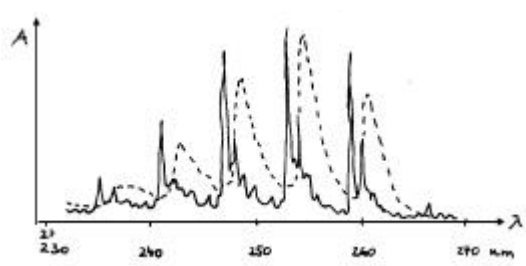


Optikai anyagvizsgálati módszerek

IV. rész

A látható és az ibolyán túli (ultra ibolya) tartományban (200 – 800 nm) történő gerjesztés a rezgési és forgási állapotokat változtatja. Ezeknek a változásoknak megfelelő színekvonalak egymásra épülnek, ezért széles sávot eredményeznek. Egy-egy elektronátmenet a színeképben sávrendszer formájában jelenik meg. Csak gázállapotban, nagy felbontóképességgel kapható finomszerkezetű spektrum.



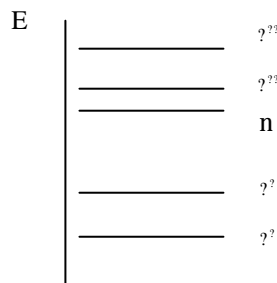
A benzol elnyelési színeképe UV-tartományban:
 -- gázfázisban, ---- hexánban oldva

A széles sávú színeképeket nehézkes kiértékelni. A maximumok helyének megállapítása biztonságosabb lehet, ha a görbe deriváltját vizsgálják. Ez ma már a modern spektrofotométerekkel közvetlenül elvégezhető (a deriválás során a nullarendű színekép inflexiói maximumokként, az első derivált spektrumában a maximumok az alapvonalal való kereszteződésekként jelentkeznek).

A molekulák elektrongerjesztésében mindig a vegyértékelektronok vesznek részt. Ez a gerjesztés korlátozódhat egy-egy kötés elektronpárjára, kiterjedhet több összetartozó atom kötésrendszerében résztvevő elektronokra és egy atom kötésben részt nem vevő elektronpárjaira is.

Kvantumkémiai számításokkal tisztázták, hogy a kovalens kötésben résztvevő, vagy a kötetést létesítő atomokhoz tartozó elektronok energiaállapotai meghatározott sorrendet képeznek. A legkisebb energiájú a σ elektronoknak van, majd növekvő energiájuk sorrendjében a π , az n (kötetlen párban lévő elektronok) és a lazító σ^* , illetve π^* pályához tartozó elektronok következnek.

Az elektronspektrumok jelentősek a szerkezetvizsgálatban. A telített szénhidrogének, amelyekben csak σ -kötések vannak, a 180 nm alatti tartományban nyelnek el, ami a $\sigma \rightarrow \sigma^*$ átmenet energiaabszorpciójára jellemző. A heteroatomokat (O, N, S) tartalmazó vegyületeknél a nemkötő elektronpárok energiaállapotváltozása $n \rightarrow \pi^*$ átmenet formájában jellemző, amely kevesebb energiát igényel, így nagyobb hullámhosszoknál történik az abszorpció. A telítetlen kötésekben résztvevő atomok esetében $\pi \rightarrow \pi^*$ és $n \rightarrow \pi^*$ átmenetek jellemzők, amelyek még kisebb energiát igényelnek.



A kovalens kötetést létesítő atomokhoz tartozó elektronok energiaállapotának növekvő sorrendje

kötés	átmenet	$\bar{\nu}$ m ⁻¹ ?	kötés	átmenet	$\bar{\nu}$ m ⁻¹ ?
	?? ? ^{??}	150		n ? ? [?]	195
	?? ? [?]	150		n ? ? [*]	190
	n ? ? [?]	185		n ? ? ^{*?}	300
	n ? ? [?]	195		?? ? [*]	190

A C=N, N=O csoportok a karbonil csoporthoz hasonló típusú abszorpciós sávot eredményeznek, de magasabb hullámhosszok felé eltolódva, mivel a N kevésbé tartja magakörül az elektronokat, mint a C.

Amennyiben a molekulában csak ?? típusú kötoelektronok fordulnak elő, a gerjesztési energia nagy, s a gerjesztett állapotban a kötés fellazulhat, bekövetkezhet a kötés szakadása, a *disszociáció*, ami annak eredménye lehet, hogy a köto elektronok lazító pályára kerülnek. A sávok spektrumában ez úgy észlelhető, hogy egy bizonyos hullámhossztól a spektrum folytonossá válik (egyenletes abszorpció). Ezért a látható és U.I. elektrongerjesztési spektrumából kiszámítható az egy kémiai kötést tartalmazó anyagok disszociációs energiája.

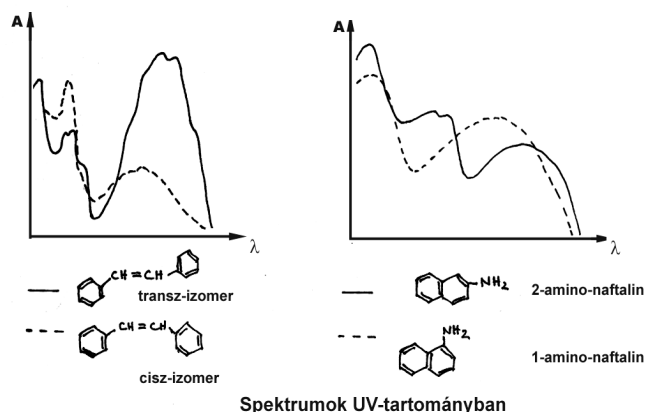
Anyag	Disszociációs energia kJ/mol	Anyag	Disszociációs energia kJ/mol
H ₂	432,0	Li ₂	108,9
O ₂	490,8	Na ₂	74,5
P ₂	485,9	K ₂	49,4
S ₂	427,0	Hg ₂	6,7
CO	928,0	NaH	196,7
Cl ₂	239,0	NaCl	410,2
Br ₂	190,1	NaBr	368,3
I ₂	149,0	NaI	297,2
		KCl	422,0

A ? és n elektronok csak ? elektronok társaságában fordulhatnak elő, ezért gerjesztésük nem jár disszociációval. A ? és n elektronok általában kisebb energiával gerjeszthetők. Az ilyen elektronokat tartalmazó atomcsoportokat *kromofór* csoportnak nevezik, mivel ezekre már a látható tartományban történő elnyelés jellemző, ezért az ilyen csoportok az őket tartalmazó vegyületeket színessé teszik (innen származik a kromofor megnevezés). A C=C kötések, -COOH, -N=N-, -N=O, -NO₂ csoportok kromoforonként viselkedhetnek. A kromofor csoportokkal közvetlen kapcsolatban lévő atomok, vagy atomcsoportok elektronjai konjugációs viszonyban lehetnek azok köto elektronpárjaival, vagy saját, kötésben részt nem vevő elektronpárjaival, így befolyásolva az energiaszinteket, csökkentve az átmenetek elektrongerjesztési energiáját. Ilyen hatást kiváltó szubsztituenseket *auxokromoknak* nevezik. A kromofor és auxokrom kölcsönhatások befolyásolják a színek módosulását, eltolódást eredményezve a látható, vagy ultraibolya tartomány felé. Így a pozitív konjugációs effektussal rendelkező csoportok:

-OH, -OR, -NH₂, -NHR, -NR₂, -C-X kromofor csoportokkal közvetlen kapcsolatban annak a kötésben részt nem vevő elektronpárjával konjugálva, az $n \rightarrow \pi^*$ gerjesztés energiáját csökkentik. Ezeket a csoportokat pozitív *auxokromoknak* nevezik. A negatív konjugációs effektussal rendelkező csoportok (NO, NO₂, CO, CN, N-) *negatív auxokromként* viselkednek.

A feltételezett hatásmechanizmust alátámasztja az a tény is, hogy a polárosan kötött hidrogéntartalmú oldószerek a spektrumot a rövidebb hullámhosszak felé tolják el (a nemkötő elektronpárok és az elektronszegény hidrogének között kialakuló hidrogénhidak következtében az n pályák energiája csökken). Az oldószer molekula pozitív indukív hatású szubsztituensei az n elektronok energiáját valamivel nagyobb mértékben növelik, mint a lazítópályáékat, ezért pl. az etilalkohol spektruma a metilalkoholéhoz viszonyítva kissé továbbra a látható felé tolódik.

Ez az oka, hogy a poláros és apoláros oldószerekben felvett spektrumokból, melyek között jelentős különbségek lehetnek, szerkezeti következtetéseket lehet levonni. A molekul szerkezeti különbségek a különböző típusú izomerek (helyzeti, geometriai) szinképeiben is megjelennek.



A látható és ultraibolya szinképelemzés gyakorlati hasznát igazolja, hogy szerves-kémikusok és gyógyszerkémikusok számára több, teljes spektrumokat tartalmazó atlaszt készítettek, melyek analitikai célokra (pl. anyagok azonosítására) is felhasználhatók.

A szerves vegyületeken kívül, a telített elektronszögű fémionok vegyületei (általában színtelenek) az UV-tartományban nyelnek el. A nem zárt elektronszögű fémionok (d-, f-átmeneti fémek) a látható tartományban vizsgálhatók.

Az átmeneti fém-ionok elektronszögjének ligandumok hatására történő deformációja az ion d-d átmeneteiben, a fém-ligandum közötti $d \rightarrow \pi^*$, vagy $\pi^* \rightarrow d$ átmenetekben észlelhető. Ugyanakkor a ligandum molekulán belüli átmenetek (pl. $\pi \rightarrow \pi^*$) a fémion hatására is eltolódnak. Ezekből a spektroszkópiailag rögzíthető tényekből értékes következtetések vonhatók le a koordinatív vegyületek szerkezetére.

(folytatjuk)
Máthé Eniko